

## Method of coating hollow bodies

No. Publication (Sec.) : DE3632748  
Date de publication : 1988-04-07  
Inventeur : PLEIN PETER (DE)  
Déposant :: VER ZUR FOERDERUNG DES INST FU (DE)  
Numéro original : DE3632748  
No. d'enregistrement : DE19863632748 19860926  
No. de priorité : DE19863632748 19860926  
Classification IPC : B05D7/22 ; B05D3/14 ; B05D7/02 ; B05D7/24 ; B05D1/02 ; C08F2/52 ; H05H1/46  
Classification EC : C08F2/52, B05D7/22C, B05D7/24E  
Brevets correspondants :

### Abrégé

The invention is based on the idea of developing a method which offers the possibility of providing hollow bodies of plastics or other non-microwave-active materials (for example glass) with diffusion-inhibiting coatings. As a result, on the one hand diffusion barrier effects are to be achieved, as are accomplished by processes such as sulphonation and fluorination, on the other hand their fundamental disadvantages are to be avoided and, consequently, the coating method is to be made less expensive. This object is achieved according to the invention by the hollow body to be coated being placed in a vacuum chamber which at the same time is designed as a microwave applicator. The coating is performed by the process of plasma polymerisation. This involves introducing monomers into a plasma. Excitations induced by the plasma cause the formation of monomer radicals, which subsequently polymerise out on surfaces and are deposited there as micropore-free, highly crosslinked layers. After introducing the hollow body, the entire vacuum chamber together with the hollow body to be coated is evacuated to the necessary operating pressure. Microwaves are fed into the vacuum chamber from outside at several points and additional measures are taken to ensure that a homogeneous electric field prevails in the vacuum chamber.

Données fournies par la base d'esp@cenet - l2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①9 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑫

Offenlegungsschrift

⑪

DE 3632748 A1

⑳

Aktenzeichen:

P 36 32 748.4

㉑

Anmeldetag:

26. 9. 86

㉒

Offenlegungstag:

7. 4. 88

⑤1

Int. Cl. 4:

B 05 D 7/22

B 05 D 3/14

B 05 D 7/02

B 05 D 7/24

B 05 D 1/02

C 08 F 2/52

H 05 H 1/46

Behördenempfang

DE 3632748 A1

⑦1 Anmelder:

Vereinigung zur Förderung des Instituts für  
Kunststoffverarbeitung in Industrie und Handwerk  
an der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule  
Aachen eV, 5100 Aachen, DE

⑦2 Erfinder:

Plein, Peter, 5100 Aachen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Beschichtung von Hohlkörpern

Der Erfindung liegt die Idee zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das die Möglichkeit bietet, Hohlkörper aus Kunststoffen oder anderen nicht mikrowellenaktiven Materialien (z. B. Glas) mit diffusionshemmenden Schichten zu versehen. Hierdurch sollen zum einen Diffusionssperrowirkungen erreicht werden, wie sie mit Verfahren wie Sulfonieren und Fluorieren erzielt werden, zum anderen sollen deren prinzipielle Nachteile vermieden und dadurch das Beschichtungsverfahren kostengünstiger gestaltet werden. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der zu beschichtende Hohlkörper in eine Vakuumkammer eingebracht wird, die gleichzeitig als Mikrowellenapplikator ausgebildet ist. Die Beschichtung erfolgt mit dem Verfahren der Plasmapolymersation. Hierbei werden Monomere in ein Plasma eingeleitet. Aufgrund von Anregungen durch das Plasma bilden sich Monomerradikale, die anschließend auf Oberflächen auspolymerisieren und sich dort als mikroporenfreie, hochvernetzte Schichten abscheiden. Nach dem Einbringen des Hohlkörpers wird die gesamte Vakuumkammer zusammen mit dem zu beschichtenden Hohlkörper auf den notwendigen Arbeitsdruck evakuiert. Von außen werden an mehreren Stellen Mikrowellen in die Vakuumkammer eingespeist, durch zusätzliche Maßnahmen wird dafür gesorgt, daß ein homogenes elektrisches Feld in der Vakuumkammer herrscht.

DE 3632748 A1

1. Verfahren zur Beschichtung von Hohlkörpern mit polymeren Deckschichten, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mit dem Verfahren der Plasmapolymérisation erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtenden Hohlkörper aus nicht mikrowellenaktiven Kunststoffen bestehen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtenden Hohlkörper aus anderen nicht mikrowellenaktiven Materialien bestehen.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtenden Hohlkörper aus schwach mikrowellenaktiven bzw. durch den Zusatz von Ruß schwach mikrowellenaktiv gemachten Kunststoffen bestehen.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung nur auf den Innenseiten der Hohlkörper erfolgt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Plasma in einem Plasmareaktor mit Metallwänden gezündet wird und daß die Anregung des Plasmas durch von außen eingekoppelte Mikrowellen erfolgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Plasmareaktor als Vakuumgefäß ausgeführt ist.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Plasmareaktor so ausgelegt ist, daß in seinem Innern ein möglichst homogenes Mikrowellenfeld und damit ein homogenes Plasma herrscht.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der zu beschichtende Hohlkörper evakuiert wird, während eine ihn umgebende Mikrowellenkammer nicht evakuiert wird, so daß ein Plasma nur im Innern des Hohlkörpers brennt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das im Plasma zu polymerisierende Monomere über eine Monomer-Einspritzdüse ins Innere des zu beschichtenden Hohlkörpers injiziert wird.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrowellenkammer zwecks schnelleren Öffnens und Schließens mehrgeteilt ist und durch geeignete Schnellverbindungen mikrowellendicht verschlossen werden kann.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß während der Beschichtung als Trägergas des Plasmas Sauerstoff, Stickstoff, Helium oder Argon zugegeben wird.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtenden Hohlkörper vor der Beschichtung einer Vorbehandlung in einem Sauerstoffplasma unterzogen werden.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichteten Hohlkörper einer Nachbehandlung in einem Sauerstoffplasma oder mit Sauerstoffgas unterzogen wurde.

Dem zunehmenden Einsatz meist blasgeformter Kunststoffhohlkörper in den unterschiedlichsten Bereichen sind durch die teilweise unzureichenden Sperreigenschaften der Kunststoffe gegen Gas, Dämpfe und organische Flüssigkeiten Grenzen gesetzt. Zur Verbesserung der Barriereigenschaften sind mehrere Verfahren entwickelt worden. Eine Reihe von Verfahren basiert auf der Modifikation von Kunststoffen (Copolymerisation, Änderung der Morphologie). Andere Verfahren arbeiten mit dem Aufbau von Mehrschichtsystemen (Lamellenstrukturen, Coextrusion, Lackieren). Gerade im Bereich großvolumiger Hohlkörper — als Behältnisse für Kohlenwasserstoffe — wird eine chemische Veränderung der Oberfläche durch Sulfonieren oder Fluorieren angestrebt. Vor allem die letztgenannten Verfahren verlangen einen hohen sicherheitstechnischen Aufwand, da hierbei prozeßbedingt mit aggressiven Flüssigkeiten und Gasen (Flußsäure, Schwefelsäure, Fluorgas) gearbeitet werden muß. Außerdem bereitet die Entsorgung der Prozeßabfälle große Probleme und ist mit einem erheblichen finanziellen Aufwand verbunden.

Der Erfindung liegt die Idee zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das die Möglichkeit bietet, Hohlkörper aus Kunststoffen oder anderen nicht mikrowellenaktiven Materialien (z.B. Glas) mit diffusionshemmenden Schichten zu versehen. Hierdurch sollen zum einen Diffusionssperrwirkungen erreicht werden, wie sie mit Verfahren wie Sulfonieren und Fluorieren erzielt werden, zum anderen sollen deren prinzipielle Nachteile vermieden und dadurch das Beschichtungsverfahren kostengünstiger gestaltet werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der zu beschichtende Hohlkörper in eine Vakuumkammer eingebracht wird, die gleichzeitig als Mikrowellenapplikator ausgebildet ist. Die Beschichtung erfolgt mit dem Verfahren der Plasmapolymérisation. Hierbei werden Monomere in ein Plasma eingeleitet. Aufgrund von Anregungen durch das Plasma bilden sich Monomerradikale, die anschließend auf Oberflächen auspolymerisieren und sich dort als mikroporenfreie, hochvernetzte Schichten abscheiden. Nach dem Einbringen des Hohlkörpers wird die gesamte Vakuumkammer zusammen mit dem zu beschichtenden Hohlkörper auf den notwendigen Arbeitsdruck evakuiert. Von außen werden an mehreren Stellen Mikrowellen in die Vakuumkammer eingespeist, durch zusätzliche Maßnahmen wird dafür gesorgt, daß ein homogenes elektrisches Feld in der Vakuumkammer herrscht.

Anschließend werden über eine mikrowellenmäßig abgeschirmte Düse entweder das zur Beschichtung vorgesehene Monomere oder ein Gemisch von Monomeren und einem Plasmaträgergas (Argon, Helium, Sauerstoff, Stickstoff) in das Innere des Hohlkörpers injiziert, so daß — angeregt durch das Mikrowellenfeld — ein Plasma gezündet und die Plasmapolymérisation durchgeführt wird.

Der eigentlichen Beschichtung vorgeschaltet werden kann eine Behandlung des Hohlkörpers in einem Sauerstoffplasma zur Reinigung und Aktivierung der Oberfläche. Desgleichen kann eine Nachbehandlung der zu beschichtenden Flächen in einem Sauerstoffplasma oder ein Spülen mit Sauerstoff vorgesehen werden, um eine weitere Verbesserung der Diffusionsschutzwirkung zu erreichen.

Verfahrensbedingt können als zu beschichtende Materialien nur mikrowelleninaktive Materialien, die selbst

keine Energie aus dem Mikrowellenfeld aufnehmen, oder nur schwach mikrowellenaktive Stoffe dienen.

Die mit dieser Erfindung erzielbaren Vorteile liegen zum einen darin, daß der gesamte Beschichtungsprozeß in einem geschlossenen System stattfindet. Somit sind keine Entsorgungsmaßnahmen notwendig, eine Belastung der Umwelt findet nicht statt. Die notwendigen sicherheitstechnischen Maßnahmen beschränken sich auf Maßnahmen zur Erzielung einer Mikrowellendichtigkeit der Anlage.

Zum anderen sind aufgrund der Mikroporenfreiheit der entstehenden Schichten, ihres hohen Vernetzungsgrades und ihrer hohen Dichte Verbesserungen der Diffusionsschutzwirkung erreichbar, die die der bisher üblichen Verfahren übertrifft.

Zur Beschichtung von Hohlkörpern, deren Wände hinreichend steif sind, um einer Druckdifferenz von 0,9 bar zwischen Außen- und Innenseite ohne große Verformungen zu widerstehen, wird erfindungsgemäß eine zweite Verfahrensvariante vorgeschlagen.

Hierbei besteht die Mikrowellenkammer aus zwei oder mehreren Teilen, die mit Hilfe geeigneter Verbindungen mikrowellendicht zusammengefügt werden können. Eine Vakuumdichtigkeit der Mikrowellenkammer ist nicht erforderlich.

Der zu beschichtende Hohlkörper wird in die geöffnete Mikrowellenkammer gebracht und mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung so an eine Vakuumpumpe angeflanscht, daß der Hohlkörper durch seine Öffnung auf den Arbeitsdruck evakuiert werden kann. Die Mikrowellenkammer wird geschlossen; der Hohlkörper wird evakuiert. Durch eine in das Absaugsystem integrierte oder davon getrennte Monomereinspritzdüse wird das zu verwendende Monomer und eventuell ein zusätzliches Trägergas in das Innere des Hohlkörpers gebracht. Das durch das anschließend angelegte Mikrowellenfeld gezündete Plasma brennt nur im Innern des Hohlkörpers, da die erforderliche Zündspannung für ein Plasma mit steigendem Gasdruck stark ansteigt und da der Hohlkörper nur im Innern evakuiert ist.

Die mit diesem Teil der Erfindung erreichbaren Vorteile liegen zusätzlich darin, daß der vakuumtechnische Aufwand der Anlage auf ein Minimum reduziert wird. Außerdem können die Zykluszeiten bei der Beschichtung weiter reduziert werden.

Das erfindungsgemäß entwickelte Verfahren kann — außer in dem vorstehend beschriebenen Einsatzbereich — auch in anderen Bereichen eingesetzt werden. So können mit dem Verfahren z.B. polymere Deckschichten aufgebracht werden, die Aufgaben im Bereich des Korrosionsschutzes übernehmen. Andere realisierbare Aufgabenbereiche sind die Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Oberflächen oder die Erzielung dekorativer Effekte.

Die Fig. 1 und 2 zeigen zwei mögliche Ausführungsformen der Erfindung. Hierbei bezeichnet

- 1 ein Mikrowellengenerator,
- 2 die Mikrowelleneinkopplungen in die Beschichtungskammer,
- 3 die Monomereinlaßdüse,
- 4 die Vakuum- bzw. Mikrowellenkammer,
- 5 den Anschluß der Vakuumpumpen und
- 6 den lösbaren Vakuumausschluß des Hohlkörpers.

- Leerseite -

Number:  
Int. Cl.4:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

36 32 748  
B 05 D 7/22  
26. September 1986  
7. April 1988

3632748

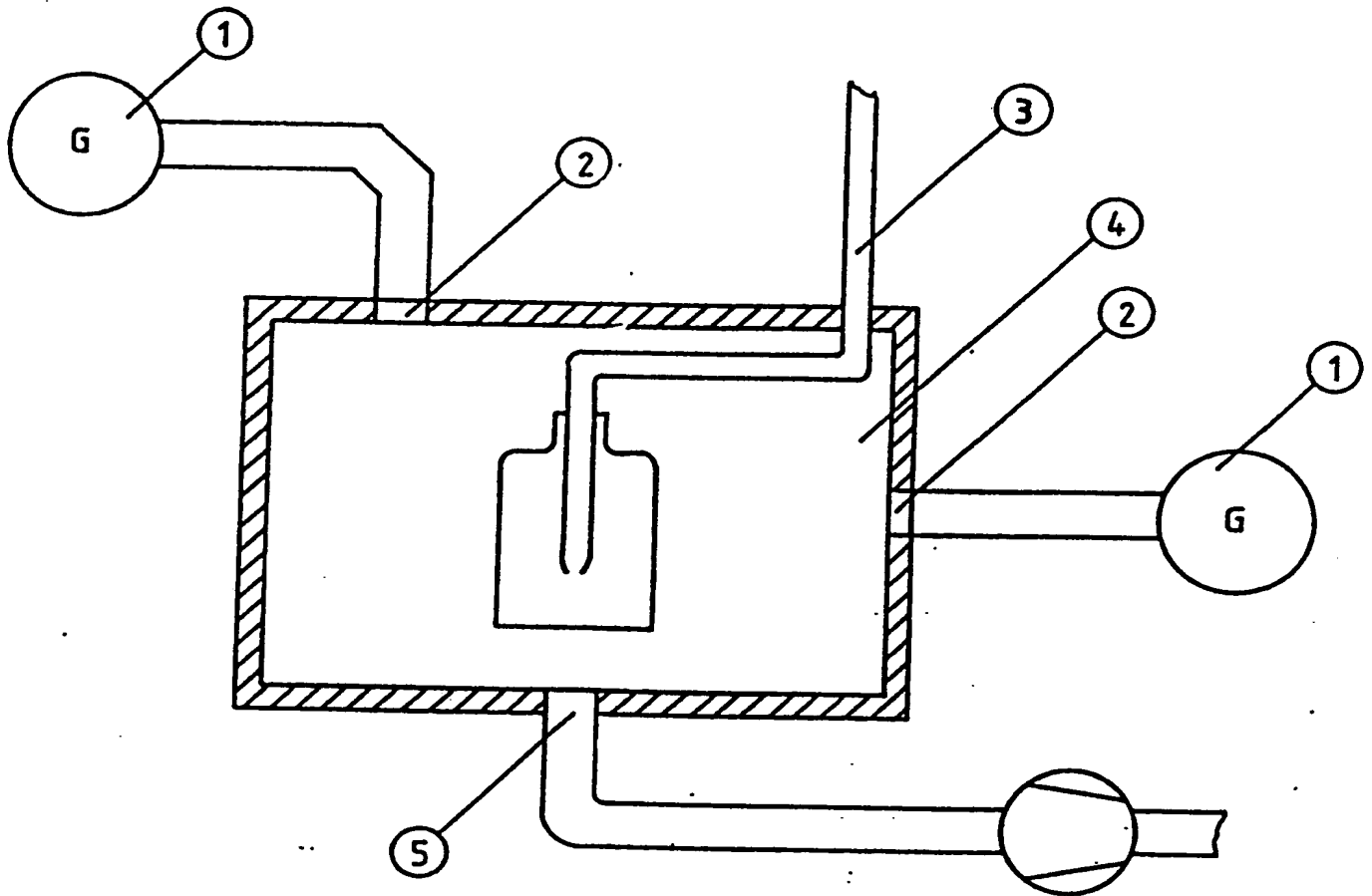


Fig. 1

3632748

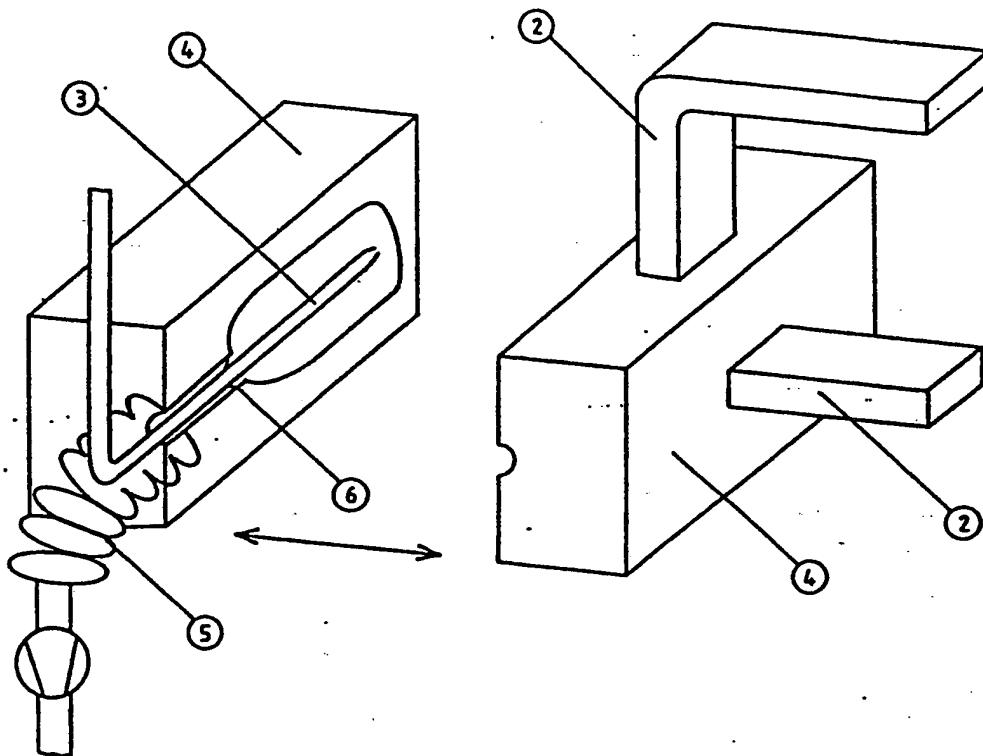


Fig. 2